

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-306782

(43)Date of publication of application : 02.11.2000

(51)Int.Cl.

H01G 9/052
H01B 1/06
H01B 1/22
H01G 9/048
H01G 9/042
H01G 9/04

(21)Application number : 11-114455

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD

(22)Date of filing : 22.04.1999

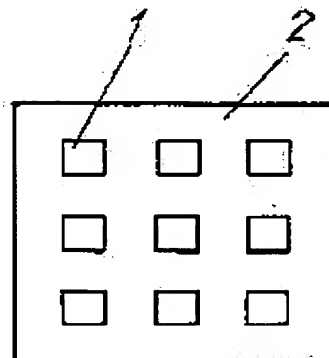
(72)Inventor : KOJIMA KOICHI
HIROTA KIYOSHI

(54) ELECTRODE MEMBER FOR SOLID ELECTROLYTIC CAPACITOR, THE SOLID ELECTROLYTIC CAPACITOR USING THE SAME AND MANUFACTURE OF THEM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an electrode member for solid electrolytic capacitor having high productivity, which can use high CV powder, and a solid electrolytic capacitor.

SOLUTION: A sheet-like electrode member, which is formed in such a way that valve-acting metal powder, is dispersed in binder and solvent to slurry and it is applied to at least one surface of a tantalum foil 2 and then sintered to form an electrode layer 1, and a laminated electrode body formed by laminating two or more sheets of the sheet-like electrode members, are used for a solid electrolytic capacitor. As a result, the solid electrolytic capacitor, in which capacity-increasing is realized, is produced with high production efficiency.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 14.11.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 03.06.2003

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-306782

(P2000-306782A)

(43)公開日 平成12年11月2日(2000.11.2)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード(参考)
H 0 1 G 9/052		H 0 1 G 9/05	K 5 G 3 0 1
H 0 1 B 1/06		H 0 1 B 1/06	A
	1/22		A
H 0 1 G 9/048		H 0 1 G 9/04	3 2 8
9/042			3 3 1
審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 6 頁) 最終頁に続く			

(21)出願番号 特願平11-114455

(22)出願日 平成11年4月22日(1999.4.22)

(71)出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72)発明者 小島 浩一

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器

産業株式会社内

(72)発明者 廣田 潔

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器

産業株式会社内

(74)代理人 100097445

弁理士 岩橋 文雄 (外2名)

Fターム(参考) 5G301 CA02 CA30 CD01 DA02 DA42
DD01

(54)【発明の名称】 固体電解コンデンサ用電極部材とこれを用いた固体電解コンデンサ及びその製造方法

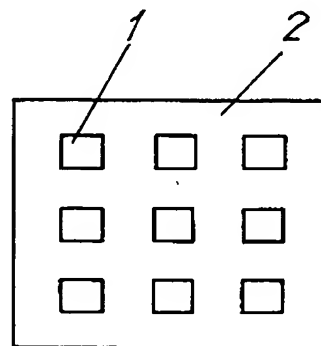
(57)【要約】

【課題】 生産性が高く、高C V粉末を使用できる固体電解コンデンサ用電極部材とこれを用いた固体電解コンデンサを提供することを目的とする。

【解決手段】 弁作用金属粉末をバインダ及び溶剤に分散してスラリー化し、これをタンタル箔2の少なくとも片面に塗布した後、焼結して電極層1を形成したシート状の電極部材と、このシート状の電極部材を2枚以上積層した積層電極体を用いた固体電解コンデンサとすることにより、大容量化を実現した固体電解コンデンサを高生産効率で生産することができる。

1 電極層

2 タンタル箔



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 弁作用金属箔製の陽極体と、この陽極体上に形成された弁作用金属粉末製の電極層からなる固体電解コンデンサ用電極部材。

【請求項 2】 陽極体上の所定の位置に複数の電極層が形成された請求項 1 に記載の固体電解コンデンサ用電極部材。

【請求項 3】 陽極体上に形成された電極層の厚みが $300\mu\text{m}$ 以下である請求項 1 または 2 に記載の固体電解コンデンサ用電極部材。

【請求項 4】 弁作用金属箔としてタンタル箔を、弁作用金属粉末として一次粒子の平均粒子径が $0.3\mu\text{m}$ 以下の高 C V のタンタル粉末を用いた請求項 1 ～ 3 のいずれか一つに記載の固体電解コンデンサ用電極部材。

【請求項 5】 請求項 1 ～ 4 のいずれか一つに記載の固体電解コンデンサ用電極部材の電極層上に、誘電体酸化皮膜層、固体電解質層、陰極層を順次積層状態で形成してなる固体電解コンデンサ。

【請求項 6】 固体電解質層が二酸化マンガンまたは機能性高分子材料である請求項 5 に記載の固体電解コンデンサ。

【請求項 7】 請求項 5 または 6 に記載の固体電解コンデンサを 2 個以上積層して用いた固体電解コンデンサ。

【請求項 8】 弁作用金属粉末をバインダ及び溶剤に分散してスラリー化し、これを弁作用金属箔の少なくとも片面に塗布して焼結することにより電極層を形成するようにした固体電解コンデンサ用電極部材の製造方法。

【請求項 9】 弁作用金属箔上の所定の位置に複数の電極層を同時に形成するようにした請求項 8 に記載の固体電解コンデンサ用電極部材の製造方法。

【請求項 10】 弁作用金属箔上に形成された弁作用金属粉末製の電極層の周縁の三辺を弁作用金属箔と共に打ち抜き、残り一辺を耐熱性のテープでマスキングした後、陽極酸化を行って誘電体酸化皮膜層を形成し、続いてこの誘電体酸化皮膜層上に固体電解質層、陰極層を順次積層形成した後、上記耐熱性のテープを剥離するようにした固体電解コンデンサの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は弁作用金属を用いた固体電解コンデンサ用電極部材とこれを用いた固体電解コンデンサ及びその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 一般に、電源回路の 2 次側やパーソナルコンピュータの CPU 周りなどに使用される電解コンデンサは小型大容量化が強く望まれており、更に高周波に対応した低 ESR（等価直列抵抗）化が要求されている。

【0003】 図 5 はこの種の従来の固体電解コンデンサ用の電極部材を示したものであり、従来の固体電解コン

デンサ用の電極部材は、タンタル、アルミニウム、チタン、ニオブ等の弁作用を有する金属粉末を所定の形状に成形すると共に、リード線 7 を埋設した構成としている。このように成形された電極部材 8 を焼結した後、化成を行うことにより誘電体酸化皮膜が形成され、この誘電体酸化皮膜の上に固体電解質層および陰極層が形成される。そして、陽極であるリード線 7 に図示しない外部陽極端子が接続されると共に上記陰極層に外部陰極端子が接合された後、エポキシ系粉末樹脂などにて全体を覆うようにモールド成形することにより固体電解コンデンサが得られるものであった。

【0004】 また、生産性向上のための一つの提案として、特開平 8-31696 号公報では、成形体を個片からウエハ状にする方法が開示されており、更に最近では低 ESR 化のため、固体電解質として従来の二酸化マンガより桁違いに電導度の高い機能性高分子を使用した固体電解コンデンサが開発されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 このような固体電解コンデンサを小型大容量化する取り組みとして、従来から弁作用金属の高 C V 粉末の導入を図っておりこの高 C V 粉末とは一次粒子の粒径を小さくして実効表面積を拡大したものであり、単位体積当りの静電容量は増加するが、成形焼結後に残る空孔が小さくなるため、酸化皮膜形成後、固体電解質層を介して静電容量を取り出すと固体電解質層の抵抗が大きくなり、原理上どうしても ESR が高くなる。又、固体電解質母液の含浸性が悪くなるため、電解液中での静電容量に対する固体電解質での静電容量の比で表される容量引き出し率も低くなる傾向になるものであった。

【0006】 しかしながら、上記従来の陽極体が個片の成形体である電極構造では、製造上生産性が悪く、製品としては高 C V 粉末を使用した時の大容量化の効果が小さく、低 ESR 化も実現できないという課題があった。

【0007】 本発明はこのような従来の課題を解決するもので、生産性が高い製造方法を提供し、更に高 C V 粉末を使って大容量化し、かつ低 ESR を実現することができる固体電解コンデンサ用電極部材とこれを用いた固体電解コンデンサ及びその製造方法を提供することを目的とするものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】 上記課題を解決するために本発明は、弁作用金属粉末をバインダおよび溶剤で分散してスラリー化し、これを弁作用金属箔上に塗布後焼結して固体電解コンデンサ用電極部材を作製し、この電極部材を用いて固体電解コンデンサを構成したものである。

【0009】 この本発明により、シート状の電極部材 1 枚で複数の電極が面方向に得られ、多くの電極部材を容易に製造することが可能となる。又、シート状の電極部

材は従来の成形体の電極部材と比較して厚みが薄いため、焼結後に残る空孔に形成される固体電解質の導電パスが短くでき、容量引き出し率を低下させずに高C V粉末が使用可能なため、大容量化が実現できる。更に、このシート状の電極部材を積層することにより固体電解コンデンサのESRを大幅に低減することができ、大容量化との両立が実現できる。

【0010】

【発明の実施の形態】本発明の請求項1に記載の発明は、弁作用金属箔製の陽極体と、この陽極体上に形成された弁作用金属粉末製の電極層からなる固体電解コンデンサ用電極部材というもので、シート状の電極部材1枚で複数の電極が面方向に得られ、厚みの薄い電極部材を容易に多数製造することが可能という作用を有する。

【0011】請求項2に記載の発明は、請求項1に記載の発明において、陽極体上の所定の位置に複数の電極層が形成された構成としたものであり、生産性と歩留まりを向上させることができるという作用を有する。

【0012】請求項3に記載の発明は、請求項1または2に記載の発明において、陽極体上に形成された電極層の厚みが300 μ m以下である構成としたものであり、弁作用金属によって形成される電極層の厚みを、従来の個片での乾式プレス成形法では成形が困難な300 μ m以下に制御可能であるため、高C V粉末を焼結した後に残る空孔に形成される固体電解質の導電パスが短くでき、容量引き出し率を向上させることができるため、体積当りの大容量化が実現できるという作用を有する。

【0013】請求項4に記載の発明は、請求項1～3のいずれか一つに記載の発明において、弁作用金属箔としてタンタル箔を、弁作用金属粉末として一次粒子の平均粒子径が0.3 μ m以下の高C Vのタンタル粉末を用いた構成としたものであり、電子機器に広く使用されているタンタル固体電解コンデンサ用の電極体として電極層厚みを薄くすることが可能なため、大容量化が実現できるという作用を有する。

【0014】請求項5に記載の発明は、請求項1～4のいずれか一つに記載の固体電解コンデンサ用電極部材の電極層上に、誘電体酸化皮膜層、固体電解質層、陰極層を順次積層状態で形成してなる固体電解コンデンサというもので、従来の成形体と比較して厚みを薄くすることが可能で、焼結後に残る空孔に形成される固体電解質の導電パスが短くでき、体積当りの大容量化が実現できるという作用を有する。

【0015】請求項6に記載の発明は、請求項5に記載の発明において、固体電解質層が二酸化マンガンを機能的な高分子材料である構成としたもので、より高性能の固体電解コンデンサを得ることができるという作用を有する。

【0016】請求項7に記載の発明は、請求項5または6に記載の固体電解コンデンサを2個以上積層して用い

た構成の固体電解コンデンサというものであり、陽極どうし、陰極どうしを接続して並列接続することで電極の抵抗が並列になり、コンデンサのESRを積層枚数分の1に低減することができ、同時に静電容量は積層枚数の和が成り立ち、大容量化が実現できるという作用を有する。

【0017】請求項8に記載の発明は、弁作用金属粉末をバインダ及び溶剤に分散してスラリー化し、これを弁作用金属箔の少なくとも片面に塗布して焼結することにより電極層を形成するようにした固体電解コンデンサ用電極部材の製造方法というものであり、簡単な方法で厚みの薄い電極体を容易に製造することができるという作用を有する。

【0018】請求項9に記載の発明は、請求項8に記載の発明において、弁作用金属箔上の所定の位置に複数の電極層を同時に形成するようにしたもので、生産性と歩留まりを向上させることができるという作用を有する。

【0019】請求項10に記載の発明は、弁作用金属箔上に形成された弁作用金属粉末製の電極層の周縁の三辺を弁作用金属箔と共に打ち抜き、残り一辺を耐熱性のテープでマスキングした後、陽極酸化を行って誘電体酸化皮膜層を形成し、続いてこの誘電体酸化皮膜層上に固体電解質層、陰極層を順次積層形成した後、上記耐熱性のテープを剥離するようにした固体電解コンデンサの製造方法というものであり、電極層の周縁の三辺を打ち抜くことにより電極端面部も陽極酸化されて漏れ電流が低減でき、また残り一辺はマスキングすることによりその部分の弁作用金属箔を陽極として使用でき、又、焼結体が個片でないために化成や固体電解質形成の際にも生産性を向上させることができるという作用を有する。

【0020】以下、本発明の一実施の形態について、弁作用金属としてタンタルを用いた固体電解コンデンサについて図面を用いて説明する。

【0021】図1は本実施の形態における固体電解コンデンサ用電極部材を示した平面図であり、タンタル箔2に、タンタル粉末をスラリー化して所望の製品サイズに合わせて塗布印刷後、焼結して電極層1を形成したものである。

【0022】このように構成された固体電解コンデンサ用電極部材は、シート形状のために、複数の電極が面方向に得られ、厚みの薄い電極部材を容易に多数製造可能で、高C V粉末が使用可能になるとともに、焼結、化成及び固体電解質形成時の生産性を高くすることができる。

【0023】図2は上記図1の固体電解コンデンサ用電極部材を用いた固体電解コンデンサを示した平面図であり、各電極層1の周縁の三辺に打ち抜き部3を設け、残りの一辺に陽極リードのためのマスク4を施した後、陽極酸化し、固体電解質層及び陰極層を形成することにより構成されている。

【0024】従って、シート状の電極部材方式で課題になる各電極層の端面処理が表面と同様に可能となり、陽極酸化より後で切断する場合に比べ漏れ電流等の特性も格段に向上する。

【0025】図3は上記図2の固体電解コンデンサを積層したもので、図2の陰極形成後の電極体で陽極リード部のマスクを除去してタンタル箔に戻してから電極部材を積層して陽極部を接続後、積層電極体個片に分離し、レーザ溶接などでタンタル箔2を陽極端子5に接続し、陰極形成後の電極層1を陰極端子6に接続して固体電解コンデンサの素子を形成したものであり、この素子を樹脂でモールド（図示せず）することによりタンタル固体電解コンデンサが得られるものである。

【0026】従って、この積層電極体を使用することにより電極の抵抗が並列になり、コンデンサのESRを積層枚数分の1に低減することができ、同時に静電容量は積層枚数の和が成り立ち、大容量化が実現できるものである。

【0027】図4は電極層1の厚みとタンタル粉末の一次粒子の平均粒子径により容量引き出し率がどのように変化するかを表したもので、粒子径が小さく、電極層厚みが厚いほど容量引き出し率が小さくなる傾向になる。例えば平均粒子径が $0.2\mu\text{m}$ で公称15万CVの超高CV粉末では容量引き出し率を90%以上にするには電極層厚みを $300\mu\text{m}$ 以下にする必要がある。又、平均粒子径が $0.3\mu\text{m}$ で公称8万CV粉末でも、個片の成形体厚みである $1400\mu\text{m}$ では容量引き出し率が80%以下に低下しており、電極体での容量達成率向上効果が期待できるものである。

【0028】次に、固体電解コンデンサの実施の形態を具体例で説明するが、この具体例においては弁作用金属としてタンタルを用い、使用するタンタル粉末の粒子径と電極層の厚み及び積層枚数によって固体電解コンデンサの静電容量及びESRの変化を調べるため、以下に示す実施例1～6及び比較例1～3を実施した。

【0029】（実施例1）平均粒子径 $0.5\mu\text{m}$ の公称4万CVのタンタル粉末を用い、これをアクリル系バインダ及び溶剤と共に混合してスラリーを作成した。次に、 $4\text{mm}\times 3\text{mm}$ の電極層面積の孔を複数配列した厚み $300\mu\text{m}$ のマスクを厚み $25\mu\text{m}$ のタンタル箔上に載せ、上記スラリーを塗布印刷して電極部材を作成した。この電極部材を約 120°C で乾燥して溶剤を除去し、約 500°C で脱バインダー後約 1300°C で真空焼結した。この電極部材の各電極層の周縁の三辺を打ち抜き、残りの一辺のタンタル箔部分を耐熱テープでマスク

した。次に、リン酸水溶液中で 15V の陽極酸化を実施して誘電体酸化皮膜層を形成し、続いて硝酸マンガ溶液に浸漬後約 250°C で熱分解を実施して二酸化マンガンの固体電解質層を形成し、この固体電解質層上にカーボンを塗布して銀陰極層を形成した。続いて上記マスクを除去後、この電極部材を4枚積層し、陽極側のタンタル箔をレーザ溶接にて接続して個片に分離した後、陽極のタンタル箔を陽極端子に、銀陰極層を陰極端子に接続し、エポキシ樹脂にてモールド後、エージングして固体電解コンデンサとした。また、この固体電解コンデンサの 120Hz における静電容量と 100KHz におけるESRを測定した。さらに容量引き出し率を計算で求め、得られた結果を合わせて（表1）に示す。

【0030】（実施例2、3）タンタル粉末の1次粒子の平均粒子径を変化させると共に電極層厚みを変化させ、それ以外は上記実施例1と同様に作製した。得られた結果を（表1）に示す。

【0031】（実施例4～6）タンタル粉末の1次粒子の平均粒子径を変化させると共に電極厚みを変化させ、また固体電解質の形成として、ピロールモノマー液に浸漬し酸化剤で酸化させ化学重合にてポリピロールを作成した。それ以外は上記実施例1と同様にした。

【0032】（比較例1）平均粒子径 $0.5\mu\text{m}$ の公称4万CVのタンタル粉末を用い、成形体寸法が $4.0\text{mm}\times 3.0\text{mm}\times 1.4\text{mm}$ でリード線を埋設した個片に成形した。次に、上記実施例と同様に真空焼結し、リン酸水溶液中で 15V の陽極酸化を行った後、硝酸マンガ溶液の中で熱分解を実施して二酸化マンガンの固体電解質層を形成し、この固体電解質層上にカーボンを塗布して銀陰極層を形成した。続いて上記リード線を陽極端子に、銀陰極層を陰極端子に接続し、エポキシ樹脂にてモールド後、エージングして固体電解コンデンサとした。また、この固体電解コンデンサの 120Hz における静電容量と 100KHz におけるESRを測定した。さらに容量引き出し率を計算で求め、得られた結果を合わせて（表1）に示す。

【0033】（比較例2）固体電解質としてポリピロールを用い、それ以外は上記比較例1と同様にした。得られた結果を（表1）に示す。

【0034】（比較例3）タンタル粉末の1次粒子の平均粒子径を $0.1\mu\text{m}$ とし、それ以外は上記比較例1と同様にした。得られた結果を（表1）に示す。

【0035】

【表1】

	電極体 形状	電極厚み (μm)	1次 粒子径 (μm)	(公称 CV値)	固体電解質	積層数	容量 引き出し率 (%)	静電 容量 (μF)	ESR ($\text{m}\Omega$)
実施例1	シート	300/枚 計1200	0.5	(40000)	二酸化 マンガ	4	98	205	25
実施例2	シート	300/枚 計1200	0.3	(80000)	二酸化 マンガ	4	95	345	30
実施例3	シート	100/枚 計1000	0.1	(150000)	二酸化 マンガ	8	95	500	15
実施例4	シート	300/枚 計1200	0.5	(40000)	ポリピロ	4	98	205	6
実施例5	シート	300/枚 計1200	0.3	(80000)	ポリピロ	4	95	345	8
実施例6	シート	100/枚 計1000	0.1	(150000)	ポリピロ	8	95	500	4
比較例1	成形体	1400	0.5	(40000)	二酸化 マンガ	1	90	220	100
比較例2	成形体	1400	0.5	(40000)	ポリピロ	1	80	195	25
比較例3	成形体	1400	0.1	(150000)	二酸化 マンガ	1	30	275	500

【0036】(表1)から明らかなように、実施例と比較例を比較すると明らかにシート状の電極部材としたことにより容量引き出し率が向上し、電極の積層化によるESRの低減効果が見られる。又、実施例1、3と比較例1、3を比較すると、平均粒子径の大きい低CV粉末では電極部材を積層するとタンタル箔を使用するために体積ロスが生じて静電容量はかえって低くなるが、平均粒子径の小さい高CV粉末では容量引き出し率が向上するため、積層構造の方が大容量化できることがわかる。

【0037】また、固体電解質をピロールにすると電導度が高いためにESRは下がるが、化学重合する際の酸化剤の拡散距離が長いと重合が難しくなり、容量引き出し率が低下する。また、実施例4と比較例2を比べると、シート状の電極部材とすることで容量引き出し率が向上し、この効果は二酸化マンガより大きいことがわかる。

【0038】また、実施例3、6と比較例1、2を比べると、電極素子の体積は現行とほぼ同等で、静電容量を約2.5倍に、ESRを約15%に低減できることがわかる。

【0039】なお、本実施の形態ではコンデンサ内の素子の収納体積を現行と同等にて比較したが、シート状とした電極部材ではリード線が必要でなく、タンタル箔による面での接続が可能のため、さらに収納体積を増加させることができ、更なる大容量化が期待できるものである。

【0040】

【発明の効果】以上のように本発明は、シート状の電極部材1枚で複数の電極が面方向に得られ、多くの電極部

材が容易に製造可能となり、生産性が向上する。

【0041】又、上記シート状の電極部材は従来の成形体と比較して厚みが薄くできるため、焼結後に残る空孔に形成される固体電解質の導電パスが短くでき、容量引き出し率を低下させずに高CV粉末が使用可能なため、大容量化が実現できる。

【0042】更に、このシート状の電極部材を積層した積層電極体を使用することにより、固体電解コンデンサのESRを大幅に低減でき、固体電解コンデンサとしての大容量化との両立ができるものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施の形態による固体電解コンデンサ用電極部材を示す平面図

【図2】図1の固体電解コンデンサ用電極部材を用いた固体電解コンデンサを示す平面図

【図3】図2の固体電解コンデンサを複数積層した固体電解コンデンサを示す斜視図

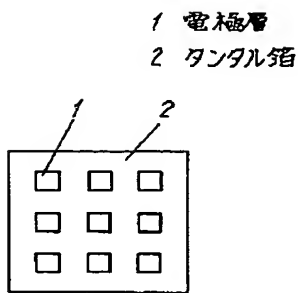
【図4】電極層厚みと平均粒子径と容量引き出し率との関係を示す特性図

【図5】従来の固体電解コンデンサ用電極体を示す斜視図

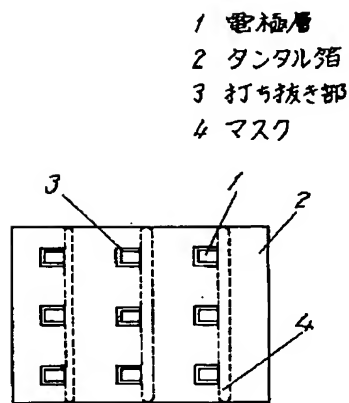
【符号の説明】

- 1 電極層
- 2 タンタル箔
- 3 打ち抜き部
- 4 マスク
- 5 陽極端子
- 6 陰極端子

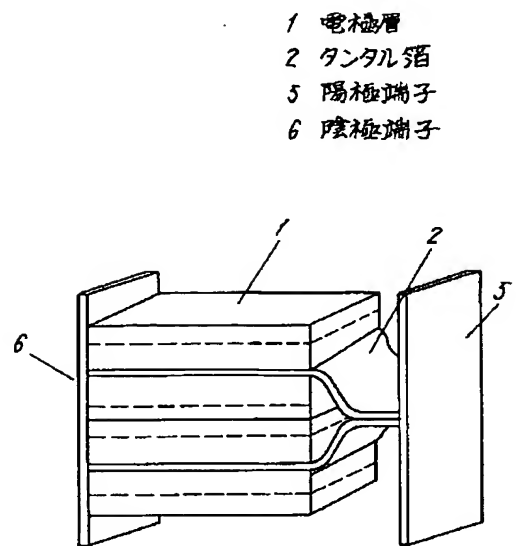
【図1】



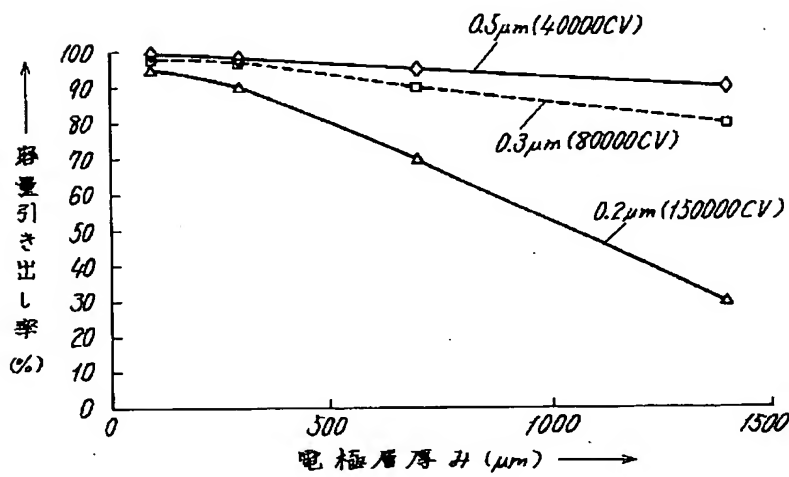
【図2】



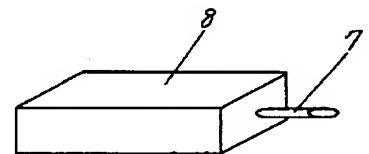
【図3】



【図4】



【図5】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁷

H01G 9/04

識別記号

F I

H01G 9/05

テ-マ-ド (参考)

L